

Requested document:

[JP2004197083 click here to view the pdf document](#)

METHOD FOR MICRO-CHANNEL-MANUFACTURING OF COLORED SPHERICAL PARTICLE AND MICRO-CHANNEL-TYPE MANUFACTURING APPARATUS USED THEREFOR

Patent Number:

Publication date: 2004-07-15

Inventor(s): TORII TORU; HIGUCHI TOSHIRO; NISHISAKO TAKASHI; TAKIZAWA YOICHI; TAKAHASHI TAKANORI

Applicant(s): SOKEN KAGAKU KK; TORII TORU; HIGUCHI TOSHIRO

Requested Patent:

☐ [JP2004197083](#)

Application Number:

JP20030391544 20031121

Priority Number (s):

JP20030391544 20031121; JP20020355419 20021206

IPC Classification: C08F2/12; C08F20/00

EC Classification: [C08F2/44](#)

Equivalents:

☐ [AU2003289201](#), ☐ [EP1568715](#), ☐ [WO2004052941](#)

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide two-colored spherical particles which are monodisperse colored spherical particles and classified into two colors useful for displays such as characters, graphics and picture displaying and, from the view point of display, furthermore which are reversely indicative with electricity and magnetism and to provide a new manufacturing method and a manufacturing apparatus thereof.

SOLUTION: The micro-channel-manufacturing method comprises the steps of transferring into the first micro-channel the colored material continuous phases each with different hues 6a and 6b dispersed in a fluid dispersion medium containing a polymerizable resin component, with the colored material continuous phases each with different hues 6a and 6b and a spherically particulate dispersed phase 7 being respectively in the relationship of an O/W or a W/O type, then discharging continuously or intermittently in the spherically particulate dispersed phase 7 flowing in the second micro-channel 2 at a specified (rate) flow F2 (ml/h), and then curing the polymerizable resin component in the colored material continuous phases of spherical particles with two hues to thereby form a colored spherical polymer particles, and the micro-channel-type manufacturing apparatus is used therefor.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIP

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - 12

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-197083

(P2004-197083A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl.⁷

C08F 2/12

C08F 20/00

F1

C08F 2/12

C08F 20/00 510

テーマコード(参考)

4J011

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2003-391544(P2003-391544)
(22) 出願日 平成15年11月21日(2003.11.21)
(31) 優先権主張番号 特願2002-355419(P2002-355419)
(32) 優先日 平成14年12月6日(2002.12.6)
(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000202350
綜研化学株式会社
東京都豊島区高田3丁目29番5号
(71) 出願人 502289363
鳥居 徹
東京都杉並区荻窪4-18-18
(71) 出願人 000235576
樋口 俊郎
神奈川県横浜市都筑区荏田東3丁目4番26号
(72) 発明者 鳥居 徹
東京都杉並区荻窪4-18-18
(72) 発明者 樋口 俊郎
神奈川県横浜市都筑区荏田東3-4-26

最終頁に続く

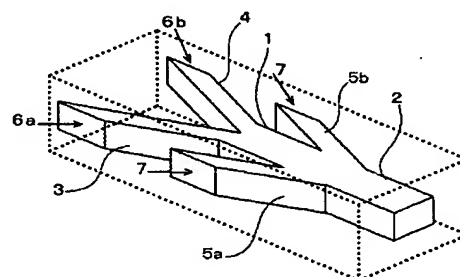
(54) 【発明の名称】 着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びそれに用いるマイクロチャンネル式製造装置

(57) 【要約】

【課題】 キャラクタ、グラフィック、画像表示等のディスプレイ等に有用の2色に色分けされた単分散性着色球状粒子で、ディスプレイ性の観点から2色相が、電氣的、磁性的に反転表示性の2色球状粒子、その新規な製造方法及びその製造装置を提供することである。

【解決手段】 異なる色相の着色物連続相6a、6bと球状粒子化分散相7とが互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、重合性樹脂成分を含有する流動性分散媒中に、着色染顔料を分散させてなる異なる色相の着色連続相6a、6bを第1マイクロチャンネル1に移送させ、所定の(流速)フローF2(ml/h)で第2マイクロチャンネル2内に流れる球状粒子化分散相7に連続又は間欠的に吐出させ球状化された2色相の着色物連続相中の重合性樹脂成分を硬化させて着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャンネル製造方法、それに用いるマイクロチャンネル式製造装置である。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W型又はW/O型の関係にあって、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネルに流れる流動媒体の前記球状粒子化相内に1色又は2色以上の前記着色連続相を順次吐出させて形成させる着色球状ポリマー粒子の製造方法において、

重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を含有する前記着色連続相を、前記第1マイクロチャンネルに移送させ、

次いで、前記着色連続相を、前記第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、連続又は間欠的に順次吐出させ、

次いで、前記球状粒子化相中に吐出される吐出物が、球状粒子化相中で順次球状化されながら前記重合性樹脂成分を重合硬化させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

【請求項2】

前記重合性樹脂成分の重合硬化を、UV照射下及び/又は加熱下に行うことを特徴とする請求項1に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

【請求項3】

前記第1マイクロチャンネル内には、異なる2色又は3色の染料が分相する前記着色連続相を形成させ、次いで前記球状粒子化相中に吐出させ、順次2色又は3色相を有する着色球状重合粒子にすることを特徴とする請求項1又は2に記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

【請求項4】

前記着色連続相を、無彩色の白、黒又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの2色又は3色に分相させることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

【請求項5】

2色に分相させる前記着色連続相の前記重合性樹脂成分を、互いに異なる正負に帯電する重合性モノマーで形成させ、得られる2色相を有する前記球状重合体粒子を正極及び/又は負極の帯電性にすることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

【請求項6】

2色に分相させる前記着色連続相を、互いに異なる正負に帯磁する磁性体粉を分散させた前記重合性樹脂成分で形成させ、得られる2色相を有する前記球状重合体粒子を正極及び/又は負極の帯磁性にすることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

【請求項7】

体積基準で表される平均粒子径が1～400 μ mの範囲にあって、且つ前記平均粒子径の分布度が、相対標準偏差値で表して5%以下になるように球状粒子化させることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法。

【請求項8】

重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を含有する着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあって、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に吐出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャネル式製造装置において、

前記第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合され、且つ前記第3と第4マイクロチャンネルとは、前記第1マイクロチャンネルと第2マイクロチャンネル

と同一平面上になるように設けられ、

且つ前記着色連続相を移送させる筒状の前記第1マイクロチャンネルの液流出端口側が、前記球状粒子化相が流れる筒状の前記第2マイクロチャンネルに、前記球状粒子化相の流れ方向に向かって鋭角、直角及び鈍角の何れかの交角で接合されていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項9】

重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を含有する着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあって、前記着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル内を流れる水性又は油性の前記球状粒子化相中に、前記着色連続相を連続又は間欠的に吐出させて、着色球状ポリマー粒子を形成させるマイクロチャンネル式製造装置において、

前記着色連続相を移送させる筒状の前記第1マイクロチャンネルの液流出端口と、前記球状粒子化相が流れる筒状の前記第2マイクロチャンネルの液流入端口とが、互いに同軸直線方向に接合され、

前記第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合され、且つ前記第3と第4マイクロチャンネルとは、前記第1マイクロチャンネルと第2マイクロチャンネルと同一平面上になるように設けられ、

且つ前記接合部位近傍の同一平面上の両側に、前記第1マイクロチャンネル内の前記着色連続相の移送方向に向かって互いに鋭角又は直角の何れかの交角になるように前記球状粒子化相の供給用又は供給・循環用のサイド・マイクロチャンネルが設けられていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項10】

前記第1マイクロチャンネル内に2色相の前記着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる前記第3マイクロチャンネルと前記第4マイクロチャンネルとが両側から接合されている接合部位に、更に異なる1色相の着色連続相を形成させる第5マイクロチャンネルが前記第一マイクロチャンネルの液流入端口に接合されていることを特徴とする請求項8又は9に記載する着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項11】

前記第1マイクロチャンネルに同軸直線方向に連結する前記第2マイクロチャンネルの液流出端口が、球状粒子の回収槽の中心軸方向に向かって、同一平面の等間隔状に複数個の吐出口として前記回収槽の側面に設けられていることを特徴とする請求項8～10の何れかに記載する着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【請求項12】

請求項8～11の何れかに記載する製造装置を用いて、粒子径測定装置及び前記第1マイクロチャンネル及び前記第2マイクロチャンネルの流量を制御する機構を備え、粒子径を一定に形成させる制御システムを設けることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色球状粒子の製造方法及び製造装置に関し、より詳細には、キャラクタ材、グラフィック材、画像表示等のディスプレイに有用使されるカラー球状微粒子で、特にそのカラーが1色又は2色以上の多着色相を有し、しかも、粒子径分布の少ない着色球状粒子の新規な製造方法及びその製造装置に関する。

また、本発明は、画像表示装置に用いられ、そのディスプレイ性の観点からこの着色相が2色相であって、電気的又は磁性的に反転表示性に優れる帯電性又は帯磁性である着色球状粒子の新規な製造方法及びその製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、多種多様の情報が、記録・保存・伝送・表示として世の中に出力されている。例えば、CRT、PDP及びLCD等による表示（ディスプレイ）として、複写機、ファクシミリ及びプリンター等の電子写真画像による紙（ハードコピー）への記録・保存・表示として、また、携帯電話、DTA等による伝送・表示として、更には、PLDのような帯電性白黒着色粒子を電気泳動させて画像を表示させる等の如くその出力形態も多岐に及んでいる。

【0003】

このような状況にあつて、電気泳動表示セル内で電氣的に帯電する帯電性着色樹脂微粒子の泳動に係わつて、[特許文献1]、[特許文献2]及び[特許文献3]には電気泳動表示装置が提案されている。例えば、[特許文献3]には、単純マトリックス駆動による表示コントラストを可能にさせる電気泳動表示装置が提案され、シリコンオイル、トルエン、キシレン、高純度石油等の透明有機絶縁液体セルに装填されたポリスチレン、ポリエチレン等の白、黒着色帯電泳動微粒子が記載されている。

【0004】

また、このような着色樹脂微粒子に係わつて、[特許文献4]には、油溶性染料を含有させた平均粒子径0.5～100 μm のアクリル系着色樹脂微粒子が記載され、例えば、（メタ）アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体からなる着色樹脂微粒子も開示されている。その作製方法として、水系媒体中に分散する乳化重合又は懸濁重合等によって調製された平均粒子径が0.05～1 μm の（メタ）アクリル系モノマーの（共）重合体、スチレン系（共）重合体、（メタ）アクリル系モノマーとスチレン系モノマーとの共重合体等のシード粒子に、アルキル基がメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、シクロヘキシル、2-ヒドロキシエチル、メトキシエチル、グリシジル等のアクリル系モノマーと油溶性染料とを吸収させて重合させるものである。

【0005】

また、[特許文献5]には、静電荷像現像用トナー粒子として粒子径が6～8 μm のスチレンとメチルアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート等とのスチレン-（メタ）アクリル系共重合体の青色、黄色、赤色等の染料含有着色樹脂粒子が記載され、ブローオフ法によるその帯電量が、-25～-30（ $\mu\text{C/g}$ ）範囲の帯電特性を発揮する樹脂粒子として提案されている。また、その作製方法としては、着色剤の染料をアルコール系溶媒に溶かした系に、シード重合法や懸濁重合法で重合成長させて得られた熱可塑性の樹脂粒子を添加させて、着色剤を染着させるものである。

【0006】

また、[特許文献6]には、粒子回転型ディスプレイ装置が記載され、開示されている2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、ワックスに酸化チタンを添加し、スプレードライヤー法で造粒、分級後、平均粒径50 μm の白色ワックス粒子の半球面に、カーボンブラック分散アルキッド樹脂エナメルをスプレー着色させる。また、ワックスに緑色顔料、赤色顔料、青色顔料をそれぞれ分散させ、造粒、分級して平均粒子径30～150 μm の緑色、青色、赤色のそれぞれ粒子を、RTVゴムに分散させたゴム塊を90℃に加熱しながら遠心力下に色分けさせて、冷却後に薄板状に切ったゴムから色分けされた表示用粒子を回収するものである。

【0007】

また、[特許文献7]には、PLD等の表示に用いられる2色に色分けされた表示用回転粒子の製造方法として、微小ボールの半球面に真空蒸着法、スパッタ法、化学気相成長法、スピナ塗布方法等の薄膜作製方法を用いて異なる着色層を形成させることが記載されている。

【0008】

また、[特許文献8]には、マイクロカプセル内にある、回転可能な白黒2色の帯電性

電気泳動性着色ボールが記載されている。その2色ボールの製造方法として、白色の二酸化チタンを充填したガラスビーズ及びプラスチックビーズを作製し、次いで、この半球面を黒色材料である硫化アンチモンとフッ化マグネシウムの混合物を真空蒸着させる方法が記載されている。

【0009】

【特許文献1】特開平9-185087

【特許文献2】米国特許第3612758

【特許文献3】特開2001-249366

【特許文献4】特開2001-89510

【特許文献5】特開平4-243267

【特許文献6】特開昭64-42683

【特許文献7】特開平11-352421

【特許文献8】特開2000-122103

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

以上のような状況下にあつて、従来から、各種の表示デバイスに用いられ、2色相である例えば白黒球状粒子を反転させてディスプレイさせる表示用2色カラー粒子が種々提案されている。しかしながら、上述する〔特許文献4〕及び〔特許文献5〕には、液状媒体系における乳化重合法等のように膜乳化法により樹脂球状粒子を形成させながら、染顔料（染料又は顔料）を粒子に内包させて着色させる、単分散性に優れる多数の着色樹脂球状粒子を一工程で製造する方法が提案されているが、何れも単色のカラー樹脂粒子である。

【0011】

一方、〔特許文献7〕及び〔特許文献8〕に記載する如く、予め作製した白色粒子の半球面をスパッタリングや、真空蒸着法等で黒色成分をコーティングさせる製造方法が提案されている。また、〔特許文献6〕に記載する製造方法は、2色相化がスパッタリングや、真空蒸着法等のようにコスト高の傾向になる製造方法ではないものの、その粒子化はスプレードライヤー法であつて、周知の如くこの方法で得られる造粒物は粒度幅が大きく分級を要し、歩留まり及び粒子の単分散性も著しく劣るのが一般的である。しかも、提案されている2段工程による2色化も極めて煩雑である等から、何れの提案も未だ十分満足される2色化球状粒子の製造方法ではない。

【0012】

そこで、本発明による目的は、キャラクタ材、グラフィック材、特に各種の表示デバイスに用いられる白黒の無彩色や、赤、青、緑、紫及び黄等の有彩色から選ばれる何れか2色又は3色相を有する単分散性に優れる球状着色樹脂粒子を、極めて簡便な製造方法で、しかも、歩留まりよく製造できることを特徴とする着色球状ポリマー粒子の製造方法及びその製造装置を提供することである。

【0013】

また、本発明による他の目的は、このように製造される着色球状ポリマー粒子が、2色相着色球状粒子であつて、PLD等のディスプレイ装置におけるディスプレイ性の観点から、例えば、電界表示セル内で、又は磁界表示セル内での着色球状粒子の反転表示性に優れる帯電性又は帯磁性に優れる着色球状ポリマー粒子の製造方法及びその製造装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、従来からO/W又はW/O型の分散系においてO相又はW相の液滴をそれぞれW相又はO相内に分散させると、それぞれその液滴が変形する際に生ずる界面張力がせん断力として働き、自発的に液滴が球状に形成されることに着目して、O/W型の関係にある分散系で、重合性の樹脂中に青色染料を分散させた流動性のO相を、所定のフロー（流れ）にあるW相に吐出させたところ、液滴

がスムーズに球状になりながら重合して青色に着色された球状粒子に形成されることを見出して、本発明を完成させるに至った。

【0015】

本発明によれば、着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W又はW/O型の関係にあって、この1色相又は2色相以上の着色連続相が移送する第1マイクロチャンネルから、第2マイクロチャンネル中に流れている流動媒体の球状粒子化相内に、この着色連続相を連続又は間欠的に順次吐出させると、この第2マイクロチャンネル中を流れながらO/W型又はW/O型の関係において、球状化され、重合硬化されて所定の粒径を有する着色球状樹脂粒子に形成させることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル製造方法を提供する。

【0016】

すなわち、本発明によれば、重合性樹脂成分を含有する油性又は水性の流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させたO相又はW相である1色相又は2色相以上の着色連続相を第1マイクロチャンネルに移送させる。次いで、この着色連続相を、第2マイクロチャンネル内に流れているW相又はO相の球状粒子化相中に、連続又は間欠的に吐出させる。次いで、このように突出された着色物連続相の吐出物は、O/W又はW/O型の関係において、第2マイクロチャンネル内のW相又はO相中を流されながら順次球状の微粒液滴に変形され、同時又は時間差にその重合性樹脂成分が重合硬化されて着色球状ポリマー粒子に形成される。

【0017】

そこで、本発明によれば、このようにして製造される着色球状粒子は、上述した着色連続相が1色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径が1～400 μ m範囲にある球状ポリマー粒子として、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの単色の着色球状ポリマー粒子が形成される。

【0018】

また、本発明によれば、このようにして製造される着色球状粒子は、上述した着色連続相が2色相である場合には、体積基準で表す平均粒子径が1～400 μ m範囲にある球状ポリマー粒子として、且つその球状ポリマー粒子が、無彩色の白、黒、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄から選ばれる何れかの2色相である2着色球状ポリマー粒子が形成される。

【0019】

更には、本発明によれば、このようにして製造される2着色球状粒子は、その着色連続相の2色相が分相されているので、予め帯電的又は帯磁的にそれぞれ2極性に調整させることができ、容易に、帯電的に又は帯磁的に2極性の2着色球状ポリマー粒子を形成させることができる。

【0020】

また、本発明によれば、このような単分散性で単色又は2色に色分けられた着色球状ポリマー粒子は、着色連続相と球状粒子化相とが互いにO/W型又はW/O型の関係にあって、O相又はW相である着色連続相が移送される第1マイクロチャンネルと、球状粒子化相のW相又はO相である流動媒体が流れている第2マイクロチャンネルとが設けられ、この第1マイクロチャンネルから着色連続相を、第2マイクロチャンネルの球状粒子化相に吐出させて、所定の粒径を有する着色球状ポリマー粒子を形成させるW相のマイクロチャンネルとO相のマイクロチャンネルを組合わせていることを特徴とする着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置を提供する。

【0021】

すなわち、本発明による第1の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置は、第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合されている。また、この第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとは、この第1及び第2マイクロチ

チャンネルと同一平面上になるように設けられている。また、油性又は水性の着色連続相を移送させる筒状の第1マイクロチャンネルの液流出端口が、所定のフローF2 (ml/h) で水性又は油性の球状粒子化相が流れる筒状の第2マイクロチャンネルに、球状粒子化相の流れ方向に向かって、鋭角、直角又は鈍角の何れかの交角(又は開き角)で接合されていることを特徴とする。

【0022】

また、本発明による第2の着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置は、油性又は水性の着色連続相が移送される筒状の第1マイクロチャンネルの液流出端口と、水性又は油性の球状粒子化相が流れる筒状の第2マイクロチャンネルの液流入端口とが、互いに同軸直線方向で連結されている。この第1マイクロチャンネルの液流入端口側には、第1マイクロチャンネル内に2色相の着色連続相を形成させるそれぞれ異なる着色流動媒体を供給させる第3マイクロチャンネルと第4マイクロチャンネルとが所定の交角を形成するように接合されている。また、この第3及び第4マイクロチャンネルとは、この第1及び第2マイクロチャンネルと同一平面上になるように設けられている。更には、この第1及び第2マイクロチャンネルの両者が連結している部位近傍の同一面上の両側には、着色連続相の移送方向に向かって、互いに鋭角又は直角の何れかの交角(又は開き角)になるように設けられるサイド・マイクロチャンネルから、水性又は油性の球状粒子化相が第2マイクロチャンネルに供給されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0023】

以上から、本発明によるマイクロチャンネル式製造装置を用いて、本発明による製造方法で色球状ポリマー粒子を製造させると、マイクロチャンネルの流路幅が数百 μ m程度の極細においては、そこを流れる流体は、粘性が支配的となるためレイノズル数がおおむね1000以下で層流状態になる傾向にある。従って、本発明における第1マイクロチャンネル内に流体を流すと、ほぼ層流状態で移送される傾向にある。このチャンネル内を移送させる本発明における着色物流体を、例えば、2色相に色分けさせた流体でも層流状態で、すなわち、2色が混ざらない連続相として容易に移送させることができる。このように第1マイクロチャンネル内を移送させる着色連続相のO相又はW相を、W相又はO相として流れる第2マイクロチャンネル内に、吐出させることで、後述する本願発明の実施例による事実からも明らかなように、明確に色分けされた2色又は3色の多色球状樹脂粒子が形成され、しかも、その平均粒子径の分布度が小さい着色球状ポリマー粒子として形成させることができる(図11を参照)。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下に、本発明による着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法、その着色球状粒子及びそのマイクロチャンネル式製造装置に係わる実施形態について更に説明する。

【0025】

そこで、既に上述した如く、本発明による着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法は、2種の流体が混合・分散される系が互いにO/W又はW/O型の関係にあつて、本発明においては、例えば、着色連続相を形成するO相を第1マイクロチャンネルに通して、W相として所定のフローF2 (ml/h) の流速で流れている第2マイクロチャンネル内に、吐出させると、この球状粒子化相である第2マイクロチャンネル内を流れながら着色球状ポリマー粒子に形成されることが特徴である。

【0026】

また、本発明においては、重合性樹脂成分を含有する流動性媒体中に、この媒体に不溶性の着色染料を分散させてなるO相である着色連続相は、このチャンネルのレイノズル数が1000以下であることから移送される流体は、層流状態で移送される傾向にある。特に本発明においては、この着色連続相を明確に異なる二色相を層流下に連続相として第1マイクロチャンネル内を移送されることが特徴である。

【0027】

そこで、移送させる着色流動媒体の粘度、表面張力、密度、媒体の液性（極性基）等にもよるが、本発明においては、O相又はW相としての着色物連続相を、第1マイクロチャンネル内をフローF1=0.01~10 (ml/h)の流速で、好ましくは0.01~5 (ml/h)の流速で適宜移送又は第2マイクロチャンネル内へ吐出させることができる。また、第2マイクロチャンネル内を所定のフローF2 (ml/h)で流す球状粒子化相は、吐出される着色連続相が流れながら適宜球状化される範囲で、そのフローF2=1~100 (ml/h)の流速で、好ましくは1~50 (ml/h)の流速で流すことができる。

【0028】

本発明において、着色連続相の移送又は吐出フローF1と、球状粒子化相のフローF2とは、後述する実施例に示す事実からも明らかなように、着色球状重合粒子の生成量、その平均粒子径及びその粒子単分散性等が係わっている。従って、両相を形成する例えば、流体粘度、密度、表面張力等の液性との係わりにおいて、好ましくは、F2/F1なるフロー比を適宜に特定させることができる。

【0029】

また、第2マイクロチャンネル内に吐出された着色連続相は、吐出・分散・移送中に球状粒子化され、その吐出着色連続相中の重合性樹脂成分を適宜好適に重合硬化させなければならない。本発明においては、球状化後の吐出着色連続相の球状形状は安定しているので、この重合硬化は、必ずしもこの第2マイクロチャンネル内を流れる間に、完全に重合硬化されなくても、第2マイクロチャンネル系外に設ける着色球状粒子の回収槽である別途容器内でのUV照射下及び/又は加熱下に適宜に重合硬化させることもできる。

【0030】

そこで、本発明において、着色連続相が、2色に色相を分相させるに用いられる着色材として、無彩色の白および黒の2色、又は有彩色の赤、青、緑、紫及び黄等から選ばれる何れかの2色の分相色相を挙げることができる。このような色相を形成させる染料としては、本発明で好適に使用される後述する重合性樹脂成分を含有する流動性分散媒体に不溶性又は均一に分散される限りにおいて特に限定することなく適宜選んで用いられる。本発明において、好ましくはモノマーより水に溶解し難い油溶性染料であれば適宜好適に使用される。その油溶性染料として、例えば、黒・・・Olesolol Fast Black, BONJET BLACK CW-1, Solvent Black 27Cr(3価)5%含有, Pigment Black7/水、赤・・・VALIFAST RED 3306, Olesolol Fast RED BL, Solvent RED 8Cr(3価)5.8%含有、青・・・カヤセットブルー, Solvent Blue 35、黄色・・・VALIFAST YELLOW 4120, Oil Yellow 129, Solvent Yellow 16, Solvent Yellow 33, Disperse Yellow 54、レモン色・・・Plast Yellow 8005、緑・・・Oil Green 502, Opas Green 502, Solvent Green 3、マゼンダ・・・VALIFAST PINK 2310N, Plast RED D-54, Plast RED 8355, Plast RED 8360, Plast Violet 8850、Disperse Violet 28, Solvent RED 149, Solvent RED 49, Solvent RED 52, Solvent RED 218Cr(3価)4%含有、シアン・・・VALIFAST BLUE 2610, VALIFAST BLUE 2606, Oil BLUE 650, Plast BLUE 8580, Plast BLUE 8540, Oil BLUE 5511, Solvent Blue 70 Cu4%含有、オレンジ・・・Oil Orange 201, VALIFAST ORANGE 3210, Solvent Orange 70、カヤセットオレンジG、ブラウン・・・VALIFAST BROWN 2402, Solvent Yellow 116, Kayaset Flavine FG等を挙げることができる。また、例えば、ソルベントブルー、ソルベントレッド、ソルベントオレンジ、ソルベントグリーン、ルモゲンFオレンジ等が挙げられる。また、例えば、クラリン系、ペリレン系、ジシアノビニル系、アゾ系、キノフタロン系、アミノピラゾール系、メチン系、ジシアノイミダゾール系、インドアニリン系、フタロシアニン系等の筆記記録液に通常使用されている染料や、感熱記録紙や感温色材として用いられるロイコ染料や、また、例えば、ローダミンBステアレート（赤色215号）、テトラクロルテトラブROMフルオレセン（赤色218号）、テトラブROMフルオレセン（赤色223号）、スタンIII（赤色225号）、ジブROMフルオレセイン（橙色201号）、ジヨードフルオレセイン（橙色206号）、フルオレセイン（黄色201号）、キノリンエローSS（黄色204号）、キニザリンググリーンSS（緑色202号）、アズリンパープルSS（紫色201号）、薬用スカー

レット(赤色501号), オイルレッドX0(赤色505号), オレンジSS(橙色403号), エローAB(黄色404号), エローOB(黄色405号), スダンブルーB(青色403号)等の化粧品に使用されているタール系染料をも挙げることができる。

【0031】

また、本発明においては、これらの染料の単独又は2種以上を混合させて使用され、また、必要に応じて各種の直接染料、酸性染料、塩基性染料、アゾイック染料、反応性染料、蛍光染料及び蛍光増白剤や、更には(メタ)アクリル系モノマー(A)のモノマーへの分散が可能である。例えば、イエロー顔料としてパーマネントイエローDHG, リオノールイエロー1212B, シムラーファーストイエロー4400, ピグメントイエロー12、マゼンダ顔料としてピグメントレッド57:1, リオノールレッド6B-4290G, イルグライトルビン4BL, ファストゲンスーパーマゼンダRH, シアン顔料としてリオノールブルー7027, ファストゲンブルーBB, クロモフタルブルー4GNP, ブラック顔料としてカーボンブラック, ブラックパールズ430, チタンホワイト, ベンガラ, 群青等の各種の無機・有機顔料等も使用することができる。また、これらの染料及び顔料(又は染顔料)は、上述する水性又は油性の流動性の着色連続相を形成させる重合性樹脂成分(後述するモノマー)の種類及び着色連続相への分散性、得られる着色粒子の用途、すなわち、複写機、ファクシミリ及びレーザプリンター等の電子写真画像装置や、特に本発明による2色粒子を用いるPLDや他のカラー表示デバイス等における画像表示及び/または印字表示に係わる所望する色調等に応じて適宜選んで使用することができる。

【0032】

これら着色剤としての染顔料の添加量は、特に限定されるものではなく、また、その着色粒子の用途等によっても所望される色調が異なり、また、上述する着色連続相中での分散性等から、本発明においては、着色連続相中の重合硬化成分である全重合性樹脂成分100重量部当たり、0.1~10重量部で、好ましくは2~8重量部の範囲で適宜好適に添加することができる。

【0033】

また、本発明において、好ましくは、この2色に分相させた着色連続相の重合性樹脂成分を、互いに異なる正負に帯電する重合性樹脂成分で形成させることができる。得られる2色相を有する球状重合体粒子が、例えば、PLD等の電気泳動性表示セルにディスプレイ用着色球状粒子として用いるには、2色相が正負2極に帯電するような樹脂成分を適宜選んで使用することができる。

【0034】

そこで、このような観点から、本発明に用いる重合性樹脂成分(又は重合性モノマー)として、下記に種々挙げる重合性モノマーの具体例として示すモノマー種から明らかなように、本発明に用いる重合性モノマーの官能基又は置換基の種類によって、既に上述する本発明における帯電性は、それぞれ(-)帯電性と(+)帯電性を示す傾向にあるモノマー種を挙げることができる。従って、少なくとも2種以上の複数種のモノマーを本発明における重合性樹脂成分として使用する場合には、その(+)及び(-)帯電性を示す傾向を周知のうえで、好ましくは、同種帯電性の傾向にあるモノマー同士を複数組合わせて適宜好適に使用することができる。

【0035】

一方、少なくとも1種の官能基及び/又は置換基を分子内に有する重合性樹脂成分(又は重合性モノマー)において、その官能基又は置換基としては、例えば、カルボニル基、ビニル基、フェニル基、アミノ基、アミド基、イミド基、ヒドロキシル基、ハロゲン基、スルホン酸基、エポキシ基及びウレタン結合等を挙げることができる。本発明においては、このような重合性モノマーにおける官能基又は置換基を有するモノマー種の単独又は2種以上の複数種を組合わせて適宜好適に使用することができる。

【0036】

そこで、(-)帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸アリールエステル類としては、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベン

ジル等が挙げられ、ハロゲン基としては；(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル等が挙げられ、ニトリル基としては；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、エポキシ基含有重合性化合物類としては；(メタ)アクリル酸グリシジル、マレイン酸のモノ及びジグリシジルエステル、フマル酸のモノ及びジグリシジルエステル、クロトン酸のモノ及びジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノ及びジグリシジルエステル、イタコン酸のモノ及びグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びグリシジルエステル等のジカルボン酸モノ及びアルキルグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル等が挙げられ、ヒドロキシ基含有重合性化合物類としては；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸とポリプロピレングリコール又はポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物等が挙げられ、フッ素ビニル単量体類としては；(メタ)アクリル酸トリフルオロジメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル等のフッ素置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられ、不飽和カルボン酸類としては；アクリル酸、メタアクリル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸等が挙げられ、また、これらの誘導体としての無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、酸ハライド等が挙げられ、有機ケイ素基含有(メタ)アクリル系単量体類としては； α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0037】

また、(ポリ)アルキレングリコールのジアクリル酸エステル類としては；エチレングリコールのジアクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジアクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジアクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジアクリル酸エステル等が挙げられ、また、(ポリ)アルキレングリコールのジメタクリル酸エステル類としては；エチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジアクリル酸エステル、プロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジメタクリル酸エステル等を挙げることができる。

【0038】

また、スチレン系モノマーとしては、例えば、アルキルスチレンとしては；スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレン及びオクチルスチレン等が挙げられ、ハロゲン化スチレンとしては；フロロスチレン、クロルスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、クロルメチルスチレン等が挙げられ、その他、ニトロスチレン、アセチルスチレン、メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0039】

さらに、官能基を有さない(メタ)アクリル系モノマーとしては；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキル、アクリル酸イソボルニル等の(メタ)アクリル酸と2環式

アルコールとのエステル等が挙げられ、更には、ビニル基を有するモノマーとしては、例えば、フッ素含有ビニルモノマーとしては；パーフロオロエチレン、パーフロオロプロピレン、フッ化ビニリデン等が挙げられ、ケイ素含有ビニル系モノマーとしては；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等が挙げられ、ビニルエステル類としては；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-トールチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル等が挙げられ、その他としては；塩化ビニリデン、クロロヘキサカルボン酸ビニル、 β -メタクロロロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート等が挙げられる。

【0040】

一方、(+)帯電性の傾向にある重合性モノマーとして、例えば、アミド基含有ビニル単量体類としては；メタクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メトキシエチルメタクリルアミド、*N*-ブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられ、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物類としては；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、*N*-ビニルジエチルアミン、*N*-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、*N*-メチルアクリルアミン、*N*、*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド等のアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、*p*-アミノスチレン等のアミノスチレン類、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド及びジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等が挙げられる。

【0041】

また、例えば、(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチル等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類、*N*-ビニルジエチルアミン、*N*-アセチルビニルアミン等のビニルアミン系誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミン、*N*-メチルアクリルアミン、*N*、*N*-ジメチルアクリルアミド、*N*、*N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体、アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド系誘導体、*N*-アミノスチレン等のアミノスチレン類、6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミド等のアミノ基含有エチレン性不飽和結合を有するモノマーが適宜好適に使用することができる。

【0042】

本発明において、既に上述した第2マイクロチャンネルに着色連続相として突出された後の重合性樹脂成分の重合時におけるこのような重合性モノマーを他の共重合モノマーに組合わせて使用する場合には、着色樹脂微粒子に託される所望する帯電性(又は電気泳動性)にもよるが、重量基準で表して、前記帯電性モノマーが、好ましくは全モノマー中1~100%の範囲で、更に好ましくは5~100%で、特に好ましくは10~100%の範囲にある重合性モノマーとの共重合体粒子であれば適宜好適に使用されて、所望する帯電性、電気泳動性を発揮する帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

【0043】

また、このような本発明による帯電性着色樹脂微粒子が、例えば、電子写真画像装置の電界系で用いられ所望する帯電性の静電着色トナーとして、また、PLD等に用いられて所望する帯電性、電気泳動性を発揮させるためには、その粒子形状も重要であって、既に上述する如く、本発明による製造方法によって得られる着色粒子は、球状で単分散性に優れていることから、粒子表面により均質に帯電させられる略球状の着色球状樹脂粒子である。また、その平均粒子径が体積基準で表して1.0~400 μ mの範囲で、好ましくは

、1.0～200 μ mで、更に好ましくは1.0～50 μ mの範囲に適宜調製することができる。また、その平均粒子径のバラツキが著しく低い均質な粒子を適宜調製される。本発明においては、その均斉度をC_v値で表して、20%以下、好ましくは、5%以下、更に好ましくは3%以下の単分散粒子である帯電性、電気泳動性に優れる帯電性着色樹脂微粒子を提供することができる。

【0044】

また、このような均斉度の高い本発明による帯電性着色樹脂微粒子の帯電性、又は帯電性で、電気泳動性の傾向を示すその表面帯電量C(μ C/g)は、既に上述した重合性モノマー種及びその組合わせによって、例えば、ブローオフ法による|C|で表される数値が、好ましくは0.1 \leq |C| \leq 500の範囲に、更に好ましくは、0.5 \leq |C| \leq 200の範囲に、特に好ましくは1 \leq |C| \leq 100の範囲にある帯電性着色樹脂微粒子として適宜提供することができる。

【0045】

また、本発明においては、2色相に分相させた着色連続相を、互いに異なる正負に帯磁させることができる。従来から、通常使用されている磁性体粉を分散させた重合性樹脂成分を用いることで、2色相を有する球状重合体粒子を正負2極に帯磁する単分散性着色球状粒子を提供することができる。

【0046】

また、本発明において、着色連続相を形成させるに際して、他の添加成分として例えば、重合開始剤が挙げられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリウム等の過酸化物、アソビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。また、着色・重合時に好ましく用いられる重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ジクロロプロピルプロピオニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等が挙げられる。そこで、これらの重合開始剤は、通常、重合性モノマー100重量部当たり、0.01～5重量部で、好ましくは、0.5～2重量部であれば好適である。

【0047】

また、本発明において、着色連続相が第2マイクロチャネルにおいて球状化着色粒子が形成させることから、その樹脂成分の重合硬化を適宜UV照射下に重合硬化できる。従って、本発明においては、光重合開始剤を使用することができる。そこで、光重合開始剤として、従来から公知であるアセトフェノン類；例えば、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、またケトン類；例えば、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ジクロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、また、ベンゾインエーテル類；例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンゾイルベンゾエート、 α -アシロキシムエステル、チオキサンソン類等を挙げることができ、必要に応じてUV増感剤として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン等の添加することができる。

【0048】

また、本発明において、適宜加熱下に重合硬化させられ、熱分解型の重合開始剤も使用することができ、例えば、有機パーオキサイド類、有機ハイドロパーオキサイド類、有機パーオキシケタール類及びアゾ化合物類等が挙げられる。有機パーオキサイド類：例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルク

ミルバーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジアセチルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ジイソノナイルパーオキサイド、2-メチルペンタノイルパーオキサイド、また有機ハイドロパーオキサイド類：例えば、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クミルハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジハイドロパーオキシヘキサン、p-メタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、また有機パーオキシケタール類：例えば、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、またアゾ化合物類：例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビスシクロヘキシルニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート等が挙げられる。これらの重合開始剤は単独でも使用されるが、通常、二種以上を組合わせて使用することができる。

【0049】

また、本発明において、着色連続相を形成させるに、必ずしも架橋構造を形成させる成分を必要としないが、必要に応じて架橋構造を導入させるため、例えば、2官能性以上の多官能性モノマーを適宜好適に使用することができる。その多官能性モノマーとして、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタジアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタントリアクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルプロパントリアクリレート、N-メチロールアクリルアמיד等を挙げることができる。また、このような多官能性モノマーは、既に上述した重合性モノマー100重量部に対して、通常、0.5～50重量部、好ましくは、1～15重量部で適宜好適に使用することができる。

【0050】

また、本発明における○相の着色連続相には、必要に応じてそれ自体公知のその他の添加剤(配合剤)である、例えば、熱安定剤、導電剤、分散剤、防腐剤、表面張力調整剤、消泡剤、防錆剤、酸化防止剤、近赤外吸収剤、紫外線吸収剤、蛍光剤、蛍光増白剤等をそれ自体公知の処方によって添加・分散させることができる。

【0051】

以上から、本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の概念図を表す図1～図5を参照して、本発明による着色球状粒子のマイクロチャンネル製造方法及びその製造に用いる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の実施形態について以下に説明をする。

【0052】

本発明による着色球状ポリマー粒子は、既に上述した、例えば、図1に示す本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置及び図2、図4に示す本発明による第2のマイクロチャンネル式製造装置を用いて適宜好適に製造される。その製造工程は、第1マイクロチャンネルに移送される重合性樹脂成分を含有する油性(○相)又は水性(W相)の流動性媒体に不溶性の着色染料を分散させた1色相又は2色相以上の着色連続相を、第2マイクロチャンネル内を流れている水性(W相)又は油性(○相)の球状粒子化相中に、連続又は間欠的に吐出させる。このように吐出された着色連続相は、互いに○/W又はW/○型の関係において、球状粒子化相を流されながら単分散の着色球状ポリマー粒子に形成される。

【0053】

そこで、本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置においては、図1(a)及

び(b)に示すように、第1マイクロチャネル1の液流出端口が、第2マイクロチャネル2と球状粒子化相の流れ方向に対して、交角 $\theta \leq 90^\circ$ 又は $90^\circ < \theta \leq 160^\circ$ の鈍角で接合(又は連結)させることができる。図1(a)には、この接合する交角 $\theta = 90^\circ$ である実施例が図示されている。また、図1(b)には、この接合する交角 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の鋭角で接合する実施例が図示されている。これらの両実施例から明らかなように、何れの第1マイクロチャネル1内を二色相[6a/6b]の着色連続相6が移送されて、球状粒子化相7が所定のフローで流れている筒状の第2マイクロチャネル2内に吐出される。この流れの中で吐出物の着色連続相6は「10」→「11'」→「12'」のように流されながら球状化される。本発明の実施例においては、この接合させる交角 θ を $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲で適宜選んで連結させることができる。また、図示されていないが、この交角 θ を $90^\circ < \theta \leq 160^\circ$ の鈍角で接合させて適宜好適に実施することもできる。

【0054】

第2のマイクロチャネル式製造装置においては、図2に図示するように、第1マイクロチャネル1の液流出端口と、所定のフローF(ml/h)で球状粒子化相7が流れている筒状の第2マイクロチャネル2の液流入端口とが、互いに同軸直線方向に接合されている。この連結部位近傍の同一面上の両側に、第1マイクロチャネル内の着色連続相6の移送方向に向かって両サイド・マイクロチャネル5aと5bとが、それぞれ交角 θ_3 及び $\theta_4 = 45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の範囲で第2マイクロチャネル2に接合されている。図2から明らかなように、第1マイクロチャネル1に移送される二色相[6a/6b]の着色連続相6が、この接合部位(又は連結部位)において、両サイド・マイクロチャネル5aと5bから供給される球状粒子化相7によって、第1マイクロチャネル1の先端口(液流出端口)における着色連続相6の吐出物10として両側から供給される球状粒子化相7によって、もぎ取られるように第2マイクロチャネル2内に吐出され、着色連続相6の球状化物12が形成されている。本発明においては、この交角 θ_3 及び θ_4 は、好ましく、 $\theta_3 = \theta_4$ の関係にあって、この交角 θ_3 及び $\theta_4 = 45 \pm 5 \sim 40^\circ$ の範囲の鋭角として適宜好適に実施することができる。また、図示されていないが、この交角 θ_3 及び θ_4 を直角又は 90° 以上の鈍角として適宜好適に実施させることもできる。

【0055】

また、本発明においては、既に上述した第1及び第2のマイクロチャネル式製造装置において、第1マイクロチャネル1内に二色相[6a/6b]なる着色連続相6を移送させるために、第1マイクロチャネルの液流入端口に、例えば、図3(a)に図示する方式で二色相[6a/6b]を供給させる。図3(a)に図示するように、第1マイクロチャネル1の液流入端口に、第3マイクロチャネル3と第4マイクロチャネル4とをV字型を形成するように接合させる。この第3及び第4マイクロチャネルから異なる色相の6a及び6bを第1マイクロチャネル1へ供給させて第1マイクロチャネル1内に二色相[6a/6b]の着色連続相6を形成させる。この図3(a)に図示する方式においては、V字型を形成する第3マイクロチャネル3及び第4マイクロチャネル4は、好ましくは、第1マイクロチャネル1と同一平面上になるように設けることが好適である。また、この接合部位におけるV字型を形成する交角 $\theta_5 = 90 \pm 80^\circ$ 、好ましくは交角 $\theta_5 = 90 \pm 60^\circ$ の範囲で適宜好適に実施することができる。

【0056】

また、本発明において、必要に応じて、図3(b)に図示するような方式で、着色連続相供給用のマイクロチャネル3及び4を設けることができる。図3(b)に図示する方式では、例えば、色相6bが移送されている第1マイクロチャネル1の途中部位に色相6bの移送方向に、交角(又は開き角) θ_6 が鋭角の範囲で第3マイクロチャネル8を接合させて、この第3マイクロチャネル8から色相6aを供給させることで、第1マイクロチャネル1内に二色相[6a/6b]の着色連続相6を適宜好適に形成・移送させることができる。

【0057】

また、本発明においては、上述した第1マイクロチャンネル～第5マイクロチャンネル及びサイド・マイクロチャンネルの垂直切断口の形状として、例えば、円形、楕円形及び四角形（正方形、矩形、台形）等を挙げることができる。また、このような形状のマイクロチャンネルを、例えば、ガラス板、プラスチック板等の素材に形成させる微細加工の観点から、好ましくは、垂直切断口の形状が四角形（正方形、矩形）であるマイクロチャンネルを適宜好適に選ぶことができる。そこで、本発明においては、例えば、これらのマイクロチャンネル切断口の矩形（又は長方形）において、その切断口の長辺が0.5～500 μm で、その切断口の短辺が0.5～500 μm の範囲で適宜選ぶことができるが、好ましくは、それぞれの下限値は1 μm 以上であることが好適である。

【0058】

以上から、本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置の代表的な一例を、概念斜視図として図4に図示した。図4において、第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4に、それぞれ異なる単色着色連続相6a及び6bを供給させ、第1マイクロチャンネル1内に2色相の着色連続相6を形成・移送させる。次いで、この着色連続相[6a/6b]は、この第1マイクロチャンネル1の端部の両側に設けられているサイド・マイクロチャンネル5a及び5bから第2マイクロチャンネル2に向けて供給される球状粒子化相7の流れの中に順次吐出される。

【0059】

また、図5には、第1マイクロチャンネル1内に移送させる着色連続相6が、3色相である本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置の代表例が、その概念斜視図として図示されている。図5において、第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4に、それぞれ異なる単色着色連続相6a及び6bを供給させる。また、第5マイクロチャンネル5から、更に異なる単色着色連続相6cを供給させることで、第1マイクロチャンネル1内には、3色相の着色連続相6を形成・移送させられる。次いで、この着色連続相6[6a/6b/6c]は、この第1マイクロチャンネル1の液流出端部の両側に設けられているサイド・マイクロチャンネル5a及び5bから第2マイクロチャンネル2に向けて供給される球状粒子化相7の流れの中に順次吐出されて、3色相の着色球状粒子が形成される。

【0060】

また、図6～9には、既に上述した本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置に係わって、着色球状ポリマー粒子を量産させるマイクロチャンネル式製造装置の代表例が、その概念斜視図及び平面図として図示されている。

【0061】

図6(a)及び(b)によれば、同一平面上において、第1マイクロチャンネル1の4個のチャンネル(11～14)のそれぞれが、同軸直線方向に第2マイクロチャンネル2の4個のチャンネル(21～24)とが接合されている。この一方端である第2マイクロチャンネル2の液流出端部が、着色球状粒子の回収槽30の側面に開口するように設けられている。また、この開口部位は、回収槽30の中心軸方向に向かって、好ましくは、同一平面上の等間隔状に設ける複数個の着色球状粒子の吐出口となる。また、図6(a)及び(b)から明らかなように、複数個の第1マイクロチャンネル1の一方端である液流入端部には、異なる2色の着色連続相の6a及び6bを供給する第3マイクロチャンネル3及び第4マイクロチャンネル4が設けられている。また、第1マイクロチャンネル1と第2マイクロチャンネル2の接合部位の両側から球状粒子化相7を供給させるサイド・マイクロチャンネル5a及び5bが設けられている。そこで、図6には、回収槽30への着色球状粒子の吐出口が4個の量産型マイクロチャンネル式製造装置が図示されているが、本発明においては、吐出口を、3～12個を設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置を適宜好適に提供することができる。例えば、図7(a)及び(b)には、吐出口が12個を設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置の一例が図示されている。

【0062】

また、本発明において、図8に図示するような量産型マイクロチャンネル式製造装置を

提供することができる。図8から明らかなように、同一平面上に、コンパクトに第1マイクロチャンネル1の両側に密着するように設ける第2マイクロチャンネル2との組合わせの複数組を並列させて設ける量産型マイクロチャンネル式製造装置である。また、本発明においては、図9(a)、(b)及び(c)に概念図として示す装置システムを提供することができる。図9から明らかなように、第1マイクロチャンネルから吐出させた着色連続相を球状化させる球状粒子化相である第2マイクロチャンネルの複数個を横方向に横列させるか[図9(a)及び(b)を参照]、又は縦方向に多段に積層させた[図9(c)を参照]それぞれの各第2マイクロチャンネルに、それぞれ共通するように第1マイクロチャンネルを設けることにより着色球状ポリマー粒子を量産することができる。また、量産をするに際しては、この本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置に、特に粒子径及び粒子形成数の制御等を、通常の数値制御システム(図10を参照)を組み入れて適宜実施させることができる。

【0063】

以下に、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれらの実施例にいささかも限定されるものではない。

【0064】

(実施例1)

重合性単量体として、ブチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製MA-100)1重量部をサンドミルを用いて分散させ、ラジカル重合開始剤として過酸化ラウロイル0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液Aとした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール(クラレ製;PVA235)1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、図1(a)のようなT字に交差するマイクロチャンネル装置を用いたが第1マイクロチャンネルは、縦0.1mm、横0.1mmで正方形の断面を持った流路で、第2マイクロチャンネルは、縦0.1mm、横0.2mmで長方形の断面を持った流路である。

次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.1(ml/hr)で第2マイクロチャンネルを50(ml/hr)で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)チューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は40μmで、CV値は12%であった。

【0065】

(実施例2)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製;MA-100)0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト(石原産業製R-550)0.3重量部をサンドミルを用いて分散させ、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(a)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を2(ml/hr)で第2マイクロチャンネルを10(ml/hr)で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのガラスチューブに流しながら、100Wの高圧水銀灯を用いて100mW/cm²で160秒間紫

外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により 黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は $160\mu\text{m}$ で、CV値は5%であった。

【0066】

(実施例3)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-100）1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、ブチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてチタンホワイト（石原産業製；R-550）1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図4の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、3本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネルから、A溶液を（ 1ml/hr ）で、その両側の第3および第4マイクロチャンネルを 30ml/hr で流れる流動媒体B中に吐出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、 90°C 温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は $100\mu\text{m}$ で、CV値は2%であった。

【0067】

(実施例4（部分重合、UV）)

重合性単量体1として、イソボルニルアクリレート100重量部にベンゾフェノン0.2重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン0.5部を添加し、ブラックライトにて20秒間紫外線を照射し、ポリマー分45%、粘度 100cp の部分重合物を得た。このものに着色剤としてカーボンブラック（三菱化学製；MA-230）0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、イソボルニルアクリレート100重量部にベンゾフェノン0.2重量部、分子量調節剤としてノルマルドデシルメルカプタン0.5部を添加し、ブラックライトにて20秒間紫外線を照射し、ポリマー分45%、粘度 130cp の部分重合物を得た。このものに着色剤としてチタンホワイト（石原産業製；R-820）0.3重量部をサンドミルを用いて分散し、UV重合開始剤としてベンゾフェノン0.5部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(a)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を 0.1ml/hr で第2マイクロチャンネルを 100ml/hr で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのガラスチューブに流しながら、 100W の高圧水銀灯を用いて 100mW/cm^2 で20秒間紫外線を照射し重合を行なった。

以上の操作により黒色／白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は $20\mu\text{m}$ で、CV値は5%であった。

【0068】

(実施例5)

重合性単量体1として、トリロキシエチルアクリレート100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてカーボンブラック（三菱化学

製; MA-100) 1重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

次に重合性単量体2として、パーフロロアルキル(共栄社製; FA-108) 100重量部および、トリメチロールプロパントリアクリレート1重量部に、着色剤としてPTFEパウダー5重量部をサンドミルを用いて分散させ、熱重合開始剤としてクミルパーオキシネオデカネート0.5部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部を溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(b)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図2のような4本の流路が交差したマイクロチャンネルの真ん中の第1マイクロチャンネル側より、A溶液を0.5(ml/hr)で、その両側の第3及び第4マイクロチャンネルを10(ml/hr)で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、管内径1mmのPTFEチューブに流しながら、90℃温水浴中を通し重合を行なった。以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は200μmで、CV値は3%であった。

【0069】

(実施例6)

重合性単量体1として、エチレンジアミンの100重量部に、着色剤としてカーボンブラック(三菱化学製; MA-100) 2重量部をサンドミルを用いて分散し、重合促進剤としてジブチル錫ラウレート0.1部を溶解し、着色連続相用反応性溶液A-1とした。

同様に次に重合性単量体2として、エチレンジアミンの100重量部に、着色剤としてチタンホワイト(石原産業製; R-820) 2重量部をサンドミルを用いて分散させ、重合促進剤としてジブチル錫ラウレート0.1部を溶解させ、着色連続相用反応性溶液A-2とした。

次に、イオン交換水100重量部に88%ケン化ポリビニルアルコール1重量部、および、ヘキサメチレンジアミンを溶解させたものを水性の流動媒体Bとした。

使用する実験装置は、単量体同士の混合として、図3(a)の装置を用いてA-1およびA-2を合流させ、次に、図1(a)のようなT字型に交差したマイクロチャンネルの第1マイクロチャンネル側より、A溶液を5(ml/hr)で第2マイクロチャンネルを100(ml/hr)で流れる流動媒体B中に突出させ、その後、攪拌機付の小型ガラス容器に入れ、水浴を使って80℃で30分硬化させた。以上の操作により黒色/白色の粒子径のそろったポリマー微粒子が得られた。その粒子径は100μmで、CV値は20%であった。

【0070】

(実施例7)

図6に図示する量産型マイクロチャンネル式製造装置(なお、第1及び第2マイクロチャンネル、サイド・マイクロチャンネル等の流路幅115μm、流路深さ37.5μmである)を用いて、白黒2色相の着色球状粒子を量産させた。着色連続相の2色相は、それぞれ、イソボニルアクリレートのモノマー媒体中に、それぞれ酸化チタン(R-820) 20%分散及びカーボンブラック10%分散させた単色着色連続相を用いて、2色着色連続相を形成させ、それぞれ着色連続相を0.05(ml/hr)、球状粒子化相を1(ml/hr)で供給させて、4個の吐出口から回収槽に連続させて平均粒子径80μmの白黒2色相の着色球状粒子を量産させることができた。

【産業上の利用可能性】

【0071】

以上から、O/W又はW/O型の関係にある着色連続相と球状粒子化相とを、複数個のマイクロチャンネルを組合わせてなる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置を用いることで、平均粒子径が1~400μmの範囲にあって、しかも、単分散性に優れる1色相又は2色相又は3色相の着色球状樹脂粒子を提供することができる。

また、本発明によれば、容易に量産性を発揮するマイクロチャンネル式製造装置を提供で

きるので、複写機、ファクシミリ及びレーザプリンター等の電子写真画像装置や、特に2着色球状粒子として用いれば、PLDや他のカラー表示デバイス等における画像表示及び／又は印字表示に係わる所望する色調の球状カラー粒子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明による第1のマイクロチャンネル式製造装置例を示す概念図及び着色球状粒子の形成を表す図である。

【図2】着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明による第2のマイクロチャンネル式製造装置例を示す概念図及び着色球状粒子の形成を表す図である。

【図3】着色連続相を形成させる一方式例を示す概念図である。

【図4】着色球状ポリマー粒子を製造させる本発明によるマイクロチャンネル式製造装置の代表例の概念斜視図を示す。

【図5】本発明による3色相の着色球状ポリマー粒子を製造させるマイクロチャンネル式製造装置の代表例の概念斜視図を示す。

【図6】本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置による量産例を示す概念斜視図及び平面図である。

【図7】本発明による着色球状ポリマー粒子のマイクロチャンネル式製造装置による他の量産例を示す概念平面図である。

【図8】本発明による着色球状ポリマー粒子を量産させる他のマイクロチャンネル式製造装置を示す概念図である。

【図9】本発明による着色球状ポリマー粒子を量産させる他のマイクロチャンネル式製造装置を示す概念図である。

【図10】数値制御のシステム図を示す。

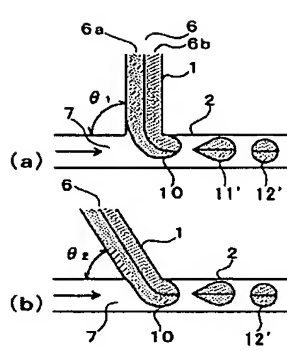
【図11】高速度ビデオカメラ撮影による本発明による2色着色球状ポリマー粒子の形成過程を示す。

【符号の説明】

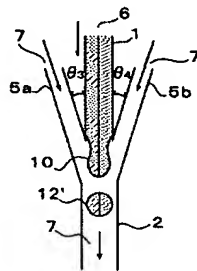
【0073】

- 1, 11～14 第1マイクロチャンネル
- 2, 21～24 第2マイクロチャンネル
- 3 第3マイクロチャンネル
- 4 第4マイクロチャンネル
- 5a, 5b サイド・マイクロチャンネル
- 6 着色連続相
- 6a, 6b 単色着色連続相
- 7 着色球状粒子化相
- 10 着色連続相の吐出物
- 12' 2色着色球状ポリマー粒子
- 15a, 15b 単色着色連続相の供給口
- 30 着色球状粒子の回収槽
- 40 単色着色連続相6bの供給口
- 55 第5マイクロチャンネル
- 60 単色着色連続相6aの供給口
- 70 球状粒子化相7の供給口

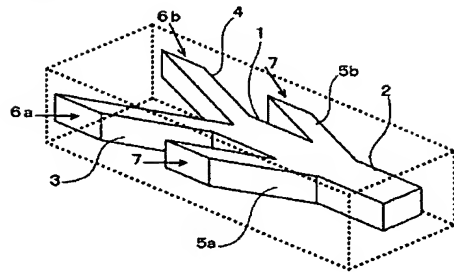
【図1】



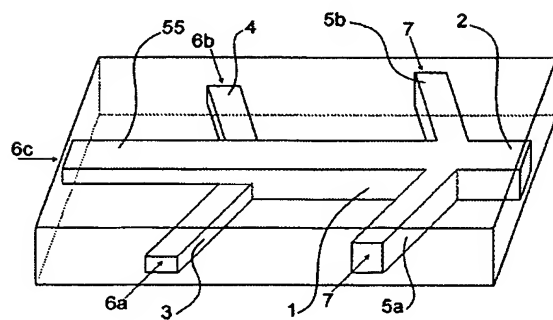
【図2】



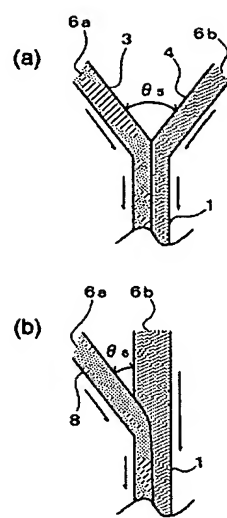
【図4】



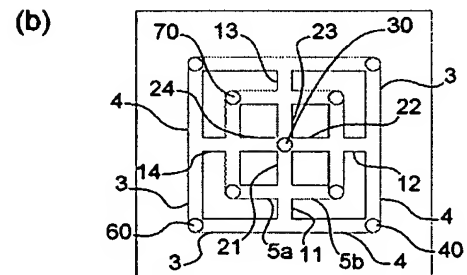
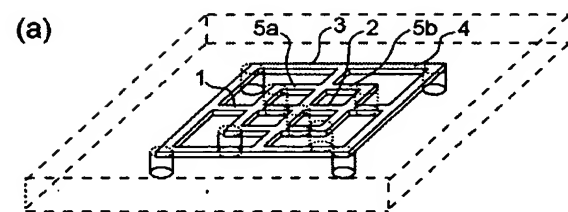
【図5】



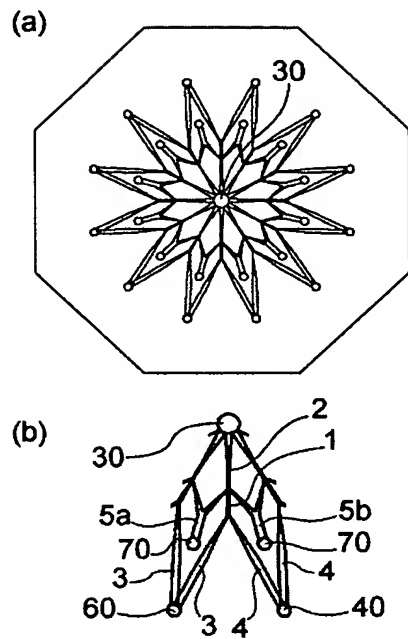
【図3】



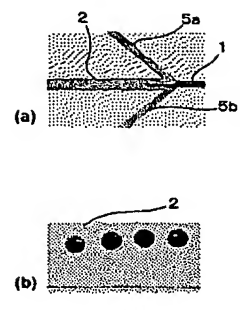
【図6】



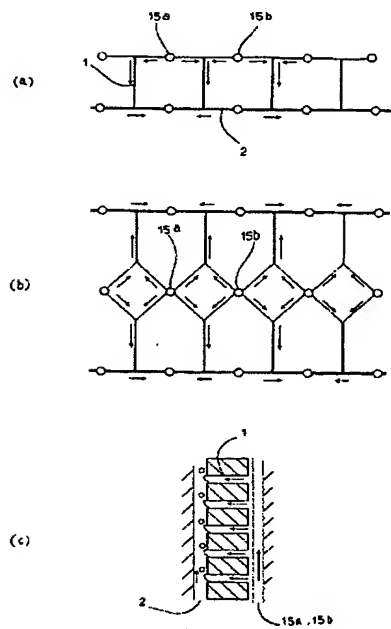
【図7】



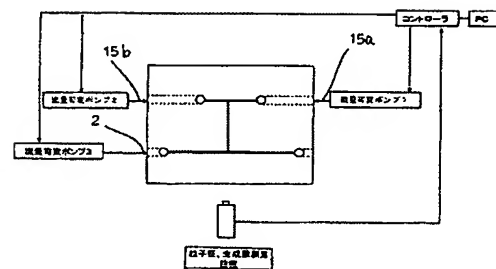
【図8】



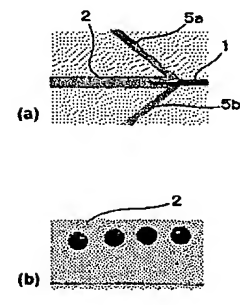
【図9】



【図10】



【図11】



【手続補正書】

【提出日】平成15年12月24日(2003.12.24)

【手続補正1】

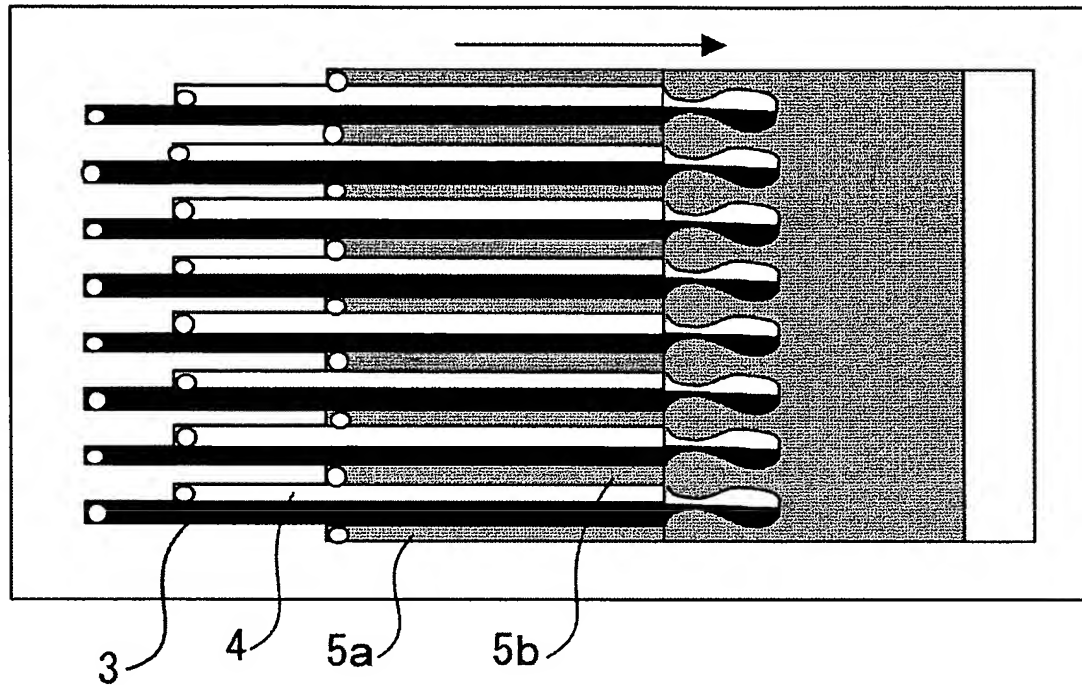
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図8】



- (72)発明者 西迫 貴志
東京都台東区池之端 2-3-19 エステヴィアン池之端 801
- (72)発明者 滝沢 容一
埼玉県狭山市広瀬東 1丁目 13番 1号 綜研化学株式会社研究所内
- (72)発明者 高橋 孝徳
埼玉県狭山市広瀬東 1丁目 13番 1号 綜研化学株式会社研究所内
- Fターム(参考) 4J011 AA05 AA08 AC06 BA01 BA08 BB01 BB04 BB09 BB13 DB13
DB17 JA07 JB12 JB26 JB27 JB29 JB30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.